

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international(43) Date de la publication internationale
22 janvier 2004 (22.01.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/007812 A1(51) Classification internationale des brevets⁷ : C25F 3/16

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/IB2003/003135

(22) Date de dépôt international : 8 juillet 2003 (08.07.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :

02015895.2 17 juillet 2002 (17.07.2002) EP

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
MAILLEFER INSTRUMENTS HOLDING S.A.R.L.
[CH/CH]; CH-1338 Ballaigues (CH).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : AEBY,
François [CH/CH]; 4, chemin des Haies, CH-1442 Mon-
tagny-Pres-Yverdon (CH). KEMPF, Bertrand [FR/CH];
3, chemin du Verger, CH-1338 Ballaigues (CH).(74) Mandataire : MICHELI & CIE; 122, rue de Genève, CP
61, CH-1226 Thonex (CH).(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT (modèle
d'utilité), AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ (modèle d'utilité), CZ, DE (modèle
d'utilité), DE, DK (modèle d'utilité), DK, DM, DZ, EC, EE
(modèle d'utilité), EE, ES, FI (modèle d'utilité), FI, GB,
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,
KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG,
MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL,
PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK (modèle d'utilité), SK,
SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, YU, ZA, ZM, ZW.(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.(54) Title: METHOD FOR ELECTROLYTIC POLISHING OF DENTAL INSTRUMENTS MADE OF NICKEL-TITANIUM AL-
LOY(54) Titre : PROCÉDÉ DE POLISSAGE ÉLECTROLYTIQUE POUR DES INSTRUMENTS DENTAIRES EN ALLIAGE DE
NICKEL-TITANE(57) Abstract: The instrument concerns a method for electrolytic polishing of dental instruments made of nickel-titanium alloy
using an electrolyte comprising sulphuric acid and methanol. The electric power supply is provided by applying a current whereof
the density is regulated so that it remains constant.(57) Abrégé : La présente invention a pour objet un procédé de polissage électrolytique pour des instruments dentaires en alliage de
Nickel-Titane utilisant un électrolytique comportant de l'acide sulfurique et du méthanol. L'alimentation électrique est réalisée en
appliquant un courant, la densité de ce courant étant régulée de manière à ce qu'elle reste constante.

**Procédé de polissage électrolytique pour des instruments dentaires
en alliage de nickel-titane**

La présente invention a pour objet un procédé de polissage électrolytique
5 pour des instruments dentaires en alliage de nickel-titane utilisant un électrolyte
comportant de l'acide sulfurique et du méthanol.

Les instruments dentaires utilisés dans le cadre d'un traitement de racine
sont fabriqués en général en acier inoxydable, mais également en alliage de
nickel-titane. Ces alliages offrent des performances intéressantes en termes de
10 flexibilité et de respect du trajet canalaire. Toutefois, les instruments produits avec
ces derniers alliages présentent des états de surface assez rugueux suite à un
usinage par meulage. Ces états de surface réunissent certaines conditions
suffisantes pour la création de fissures microscopiques qui peuvent, sous l'action
d'un mouvement cyclique répété lors d'un travail dans un canal courbe, provoquer
15 une propagation de fissures jusqu'à la rupture de l'instrument. Ce risque présente
un inconvénient majeur de ces instruments dentaires pour le travail du dentiste
ainsi que pour le fabricant des instruments. Un traitement de la surface par un
aplanissement de ces irrégularités permet de prolonger la durée de vie de
l'instrument dentaire en réduisant la vitesse de propagation des fissures. Les
20 instruments pour le traitement de canaux radiculaires dentaires ont souvent une
géométrie complexe, comprenant par exemple une tige effilée présentant sur au
moins une partie de sa longueur, constituant sa partie active, une arête hélicoïdale
de coupe. Le choix entre les différentes possibilités de traitements de surface est
ainsi limité par l'applicabilité à une telle géométrie.

25 Le polissage électrochimique est une solution adaptée et est connu depuis
longtemps comme moyen efficace afin de réaliser un tel traitement de surface,
entre autres, pour les aciers, les titanes et leurs alliages. L'approche afin de
déterminer, vis-à-vis des résultats désirés, par exemple la composition du bain, le
système d'alimentation électrique ou d'autres composants importants de manière

optimale est cependant relativement empirique. La recherche des paramètres optimale pour un nouveau matériau à traiter ou un nouveau procédé à cet effet fait ainsi souvent l'objet d'une série d'expériences, car ces paramètres ne sont pas bien déterminables lors des calculs sur la base des procédés connus.

5 L'électrolyse conventionnelle pour le traitement des titanes utilisait encore jusqu'au passé récent une composition du bain à la base de l'acide perchlorique ou de perchlorate, ce qui pose des problèmes à cause du caractère explosif de ces substances. Des nouveaux électrolytes excluant l'utilisation traditionnelle de l'acide perchlorique ou de perchlorate ont été mis en œuvre afin de rendre mieux
10 applicable industriellement le polissage électrolytique de titane et de ses alliages, comme exposé par exemple dans l'article « Electropolishing of titanium and titanium alloys in perchlorate-free electrolytes » (Plating and Surface Finishing - mai 1998) des MM. D. Landolt, C. Madore et O. Piotrowski. Les bains actuellement en fonction travaillent avec des électrolytes de méthanol et d'acide
15 sulfurique. Un exemple d'un procédé correspondant est exposé dans le document WO98/03702 qui décrit le traitement de surface des couches en TiC, TiN ou Ti(C,N) en plongeant les pièces à traiter, entre autres, dans un mélange d'acide sulfurique et de méthanol et en appliquant un potentiel électrique entre une cathode et les pièces à traiter.

20 Une composition du bain se distinguant dans les proportions exactes, mais similaire à celle proposée dans ce document, est bien adaptée pour le traitement des alliages de nickel-titane par le fait que cet alliage présente en surface une couche de TiO_2 , similaire au titane pur. Toutefois, un tel procédé présente un inconvénient majeur, dans le sens que les pièces à traiter par l'électrolyse doivent
25 être préparées par un émeri ou par un sablage de leur surface. Cette étape de préparation implique des coûts supplémentaires qui rendent le procédé inintéressant d'un point de vue économique; à côté du prix de revient élevé, le délai de fabrication est augmenté et cet étape supplémentaire implique le risque d'endommager les pièces ou de les mélanger.

Le but de la présente invention est de réaliser un procédé d'électrolyse pour les instruments dentaire en alliage de titane-nickel tendant à obvier aux inconvénients précités des procédés actuels et permettant la réalisation d'un tel procédé à un coût de revient intéressant, sans l'étape de préparation des pièces à
5 traiter, augmentant ainsi la vitesse du procédé tout en diminuant ses risques éventuels inhérents.

Le procédé selon la présente invention est caractérisé à cet effet par le fait que l'alimentation électrique est réalisée en appliquant un courant, la densité de ce courant étant régulée de manière à ce qu'elle reste constante.

10 D'autres avantages ressortent des caractéristiques exprimées dans les revendications dépendantes et de la description exposant ci-après l'invention plus en détail.

En inversant le système d'alimentation électrique de l'électrolyse dans un procédé selon la présente invention, c'est-à-dire que la tension est variable et la
15 densité du courant appliqué est maintenue constante contrairement au cas habituel, on obtient notamment, de manière surprenante, le résultat qu'on peut s'affranchir de tout traitement préalable de la surface des pièces à traiter.

Par ces mesures, l'étape de préparation obligatoire dans le cadre du procédé habituel n'est donc plus nécessaire pour le nouveau procédé et les coûts
20 supplémentaires sont supprimés, permettant un prix de revient beaucoup plus intéressant qu'auparavant. De manière avantageuse, le délai de fabrication est également raccourci et le risque d'endommager les pièces ou de les mélanger est diminué.

De plus, l'application d'un courant à densité constante permet une baisse
25 significative de la vitesse d'agitation des pièces dans le bain de l'électrolyte. Au lieu d'une vitesse d'agitation de 200 mm/s comme auparavant, celle-ci se situe pour le nouveau procédé à environ 1 mm/s à 10 mm/s, facilitant le maniement des pièces à traiter et épargnant l'usure de l'automate utilisé pour effectuer l'électrolyse.

D'autre part, on observe en appliquant le nouveau procédé avec une alimentation électrique par courant à densité constante que les résultats du traitement de la surface obtenus avec cette méthode démontrent une indépendance marquée par rapport à la température du bain. Le nouveau procédé
5 facilite et améliore ainsi le traitement de surface des alliages en nickel-titane, du fait que cette indépendance n'est pas présente dans les procédés antérieurs.

Une telle configuration apporte donc des avantages considérables dans l'électrolyse des instruments dentaire en alliage de nickel-titane et contribue au progrès technique dans ce domaine.

10 L'invention va maintenant être décrite en détail en faisant référence, à titre d'exemple, à une forme d'exécution d'un procédé selon la présente invention.

Un procédé de polissage électrolytique pour des instruments dentaires en alliages de nickel-titane selon la présente invention utilise comme électrolyte un mélange d'acide sulfurique et de méthanol. De préférence, l'électrolyte est un
15 mélange de méthanol (CH_4O) et d'acide sulfurique (H_2SO_4) comportant entre 0.1 mole et 10 mole d'acide sulfurique. Le méthanol est du CH_4O pur, l'acide sulfurique utilisé à un degré de pureté de 96%. L'électrolyte est fabriqué par addition d'acide sulfurique dans du méthanol, la concentration d'acide sulfurique étant dans les marges indiquées ci-dessus. Une bonne homogénéité chimique de
20 la solution électrolytique peut être obtenue par un repos du mélange d'environ trois jours.

L'alimentation électrique est réalisée en appliquant un courant aux électrodes. La densité du courant est régulée de manière à ce qu'elle reste constante. La cathode est formée par au moins une électrode, par exemple en
25 platine, et l'anode est formée par les pièces à traiter, l'électrolyse travaillant alors sur le principe cathodique. Un système de régulation du courant permet de le contrôler et de maintenir constante la densité du courant. Ceci est, entre autres, possible en plaçant une électrode de référence dans l'électrolyte, cette électrode de référence étant connectée à un ampèremètre destiné à mesurer en continu le

courant à travers l'électrolyte. Le système de régulation du courant peut ensuite utiliser ces données afin de maintenir la densité du courant à une valeur prédéterminée, par exemple à l'aide d'un ordinateur coopérant avec ledit ampèremètre et assurant l'application d'un courant adapté par le composant

5 fournissant l'alimentation électrique. Cette valeur est, de préférence, comprise entre 10 A/dm² et 30 A/dm². Du fait que la densité du courant est maintenue constante et la résistance électrique de l'électrolyte varie pendant l'électrolyse car ni la composition du bain ni celle des pièces à traiter est stationnaire, le potentiel entre les électrodes est donc variable. Pour des raisons de sécurité, la tension peut

10 toutefois être contrôlée afin de ne pas dépasser une tension limite de 60 V, des valeurs plus élevées étant jugées dangereuses pour le personnel. Le fait que c'est la densité du courant et non pas le potentiel qui est maintenu constant constitue donc une différence importante du procédé de polissage électrolytique selon la présente invention par rapport aux procédés conventionnels.

15 A cause des raisons de sécurité, tout le procédé de polissage électrolytique est effectué dans des circonstances permettant de maintenir la température du bain en dessous de 20 °C. A l'aide d'un cryostat, par exemple, la température peut être maintenue à la température désirée, de préférence 5 °C.

Une fois le bain préparé et l'alimentation électrique fournie de façon décrite

20 ci-dessus, les pièces à traiter sont prêtes pour le polissage électrolytique. Notamment, les pièces, c'est-à-dire les instruments dentaires en alliages de nickel-titane ou certaines de leurs parties, ne subissent aucun traitement spécifique lors d'une étape de préparation ou d'un prétraitement avant le polissage électrolytique, à part un éventuel dégraissage habituel en bain mort. Les

25 pièces à traiter sont alors immergées dans l'électrolyte. La durée de cette immersion se situe entre 10 s et 120 s. Dans l'électrolyte, les pièces sont agitées à la vitesse d'agitation choisie, le mouvement se faisant de préférence parallèlement entre les cathodes. La vitesse d'agitation des pièces peut être basse, environ de 1 mm/s à 10 mm/s, due à l'utilisation d'une densité de courant constante. Après

6

cette étape de polissage par électrolyse dans le bain électrolytique, il suit un rinçage et un séchage des pièces, ces étapes correspondant à un procédé habituel. Normalement, les pièces à traiter des instrument dentaires en question sont réalisées en un alliage de titane présentant au moins 40% en masse de titane, permettant ainsi l'application d'un procédé selon la présente invention.

Ainsi, en inversant le système d'alimentation électrique de l'électrolyse dans un procédé de polissage électrolytique des alliages en nickel-titane , c'est-à-dire en maintenant constante la densité du courant appliqué et en laissant la tension variable contrairement au cas habituel, on obtient l'effet surprenant qu'on peut s'affranchir de tout traitement préalable de la surface des pièces à traiter.

Revendications

- 5 1. Procédé de polissage électrolytique pour des instruments dentaires en alliage de nickel-titane utilisant un électrolyte comportant de l'acide sulfurique et du méthanol, caractérisé par le fait que l'alimentation électrique est réalisée en appliquant un courant, la densité de ce courant étant régulée de manière à ce qu'elle reste constante.
- 10 2. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé par le fait que la densité du courant est maintenue constante à une valeur étant comprise entre 10 A/dm² et 30 A/dm².
- 15 3. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé par le fait que l'électrolyte est un mélange de méthanol et d'acide sulfurique comportant entre 0.1 mole et 10 mole d'acide sulfurique.
- 20 4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé par le fait que la cathode est formée par au moins une électrode en platine et que l'anode est formée par les pièces à traiter.
- 25 5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé par le fait que la vitesse d'agitation des pièces est basse, environ de 1 mm/s à 10 mm/s.
6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé par le fait que les pièces à traiter sont réalisés en un alliage de titane présentant au moins 40% en masse de titane.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/IB 03/03135

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C25F3/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C25F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 375 826 B1 (WANG JINGLI ET AL) 23 April 2002 (2002-04-23) column 5, line 49 -column 6, line 21 ---	1-6
A	WO 01 06954 A (ADVANCED CARDIOVASCULAR SYSTEM) 1 February 2001 (2001-02-01) page 11, line 16 -page 12, line 19 ---	1-6
A	DE 100 37 337 A (NMI NATURWISSENSCHAFTLICHES UN) 20 September 2001 (2001-09-20) claims 1,6 --- -/--	1



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 September 2003

Date of mailing of the international search report

30/09/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hammerstein, G

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>PIOTROWSKI O ET AL: "ELECTROPOLISHING OF TITANIUM AND TITANIUM ALLOYS IN PERCHLORATE- FREE ELECTROLYTES" PLATING AND SURFACE FINISHING, AMERICAN ELECTROPLATERS SOCIETY, INC. EAST ORANGE, US, vol. 85, no. 5, 1 May 1998 (1998-05-01), pages 115-119, XP000765211 ISSN: 0360-3164 cited in the application -----</p>	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/IB 03/03135

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6375826	B1	23-04-2002	AU 4146201 A	27-08-2001
			CA 2400200 A1	23-08-2001
			EP 1255880 A1	13-11-2002
			JP 2003522841 T	29-07-2003
			WO 0161080 A1	23-08-2001
WO 0106954	A	01-02-2001	US 6569193 B1	27-05-2003
			AU 7132900 A	13-02-2001
			WO 0106954 A1	01-02-2001
			US 2001010013 A1	26-07-2001
DE 10037337	A	20-09-2001	DE 10037337 A1	20-09-2001

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Deposition internationale No

PCT/IB 03/03135

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C25F3/16

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C25F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 6 375 826 B1 (WANG JINGLI ET AL) 23 avril 2002 (2002-04-23) colonne 5, ligne 49 -colonne 6, ligne 21 ---	1-6
A	WO 01 06954 A (ADVANCED CARDIOVASCULAR SYSTEM) 1 février 2001 (2001-02-01) page 11, ligne 16 -page 12, ligne 19 ---	1-6
A	DE 100 37 337 A (NMI NATURWISSENSCHAFTLICHES UN) 20 septembre 2001 (2001-09-20) revendications 1,6 --- -/--	1



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

G document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

23 septembre 2003

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

30/09/2003

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Hammerstein, G

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>PIOTROWSKI O ET AL: "ELECTROPOLISHING OF TITANIUM AND TITANIUM ALLOYS IN PERCHLORATE- FREE ELECTROLYTES" PLATING AND SURFACE FINISHING, AMERICAN ELECTROPLATERS SOCIETY, INC. EAST ORANGE, US, vol. 85, no. 5, 1 mai 1998 (1998-05-01), pages 115-119, XP000765211 ISSN: 0360-3164 cité dans la demande -----</p>	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux numéros de familles de brevets

Deposition internationale No

PCT/IB 03/03135

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 6375826	B1	23-04-2002	AU 4146201 A	27-08-2001
			CA 2400200 A1	23-08-2001
			EP 1255880 A1	13-11-2002
			JP 2003522841 T	29-07-2003
			WO 0161080 A1	23-08-2001
WO 0106954	A	01-02-2001	US 6569193 B1	27-05-2003
			AU 7132900 A	13-02-2001
			WO 0106954 A1	01-02-2001
			US 2001010013 A1	26-07-2001
DE 10037337	A	20-09-2001	DE 10037337 A1	20-09-2001